CARACTERIZACION DEL HAZ PROYECTADO EN EL PROCESO DE ELECTROHILADO DE PVA

Edgar Franco [1], Silvio Delvasto [1], Fabio Zuluaga [2], Ferran Marti [3]*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (3): 1097-1103

CARACTERIZACION DEL HAZ PROYECTADO EN EL PROCESO DE ELECTROHILADO DE PVA

Edgar Franco [1], Silvio Delvasto [1], Fabio Zuluaga [2], Ferran Marti [3]*

1: Escuela de Ingeniería de Materiales, Grupo de Materiales Compuestos (CENM), Universidad del Valle. Cali, Colombia
2: Facultad de Ciencias, Grupo de Síntesis y Mecanismos de Reacción en Química Orgánica (CENM), Universidad del Valle. Cali, Colombia
3: Responsable de Investigación y Desarrollo. Instituto Tecnológico del Plástico AIMPLAS, Valencia, España.

** E-mail: edframe@univalle.edu.co*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

El proceso de electrohilado es una técnica que permite la obtención de fibras de diámetros submicromicos, a partir de una solución polimérica (nylon, poliamida, poliestireno, polivinil alcohol (PVA), entre otras), que se conecta a un campo eléctrico. En este proceso una fuerza eléctrica logra vencer la tensión superficial del material generando un haz hilado que es acelerado hacia un colector donde se deposita. Las fibras obtenidas por este método se pueden usar en membranas para filtros, sensores, capacitores, tejidos de ingeniería, cubrimiento de heridas y como refuerzo de materiales compuestos, etc. En la presente investigación se prepararon soluciones de PVA con grado de polimerización de 2400 y un grado de hidrólisis de 98.41 %, usando ácido bórico y un agente surfactante noionico (Triton X-100), los cuales se adicionaron simultáneamente permitiendo desarrollar el proceso de electrohilado con valores de voltaje mas bajos. Como consecuencia de esto, el área proyectada por el cono de las fibras y su eficiencia en el depósito fueron mayores y la morfología de las mismas fue modificada.

Palabras Claves: *Electrohilado, Polivil alcohol, haz hilado, gránulos.*

Abstract

Electrospinning is a technique to obtain submicrometric fibers using as precursor a polymeric solution (Nylon, polyamide, polyestirene, polyvinyl alcohol (PVA)) that is connected to an electric field. In this process an electric force helps overcoming the surface tension of the material resulting in a jet spun accelerated towards a collector where fibers are deposited. These fibers could be used in filter membranes, sensors, capacitors, tissue engineering, wound dressing and composite reinforcement, etc. In this research solutions of PVA with polymerization degree of 2400 and hydrolysis degree of 98.1% were prepared, using boric acid and a nonionic surfactant agent (Triton X-100), whose simultaneous addition allowed Electrospinning at lower voltages. As a consequence, the projected area of the cone of fibers and the efficiency of the deposition were higher and the morphology of the fibers was modified.

Keywords*: Electrospinning, Polyvinyl alcohol, jet spun, beds.*

1. INTRODUCCION

El Polivinil Alcohol (PVA) es un polímero soluble en agua producido industrialmente por la hidrólisis del polivinil acetato, lo que permite que sea comercializado, según su grado de hidrólisis, en alto, medio o parcialmente hidrolizado (Sakuada [1]). El PVA posee excelentes propiedades físicas y mecánicas, lo que ha permitido su uso en diversas aplicaciones como fabricación de fibras, recubrimientos para el papel, adhesivos, entre otras. En los últimos años, el uso del PVA se ha enfocado hacia aplicaciones biomédicas, como hidrogeles, que incluyen lentes de contacto, órganos artificiales y sistemas de dosificación de medicamentos (Zhang et al. [2]). Con relación a la fabricación de fibras de PVA de diámetros micrométricos, existen muchas investigaciones y todo un desarrollo industrial y comercial sobre el tema.

Recientemente, debido al interés que hay sobre la nanotecnología, investigadores como Koski et al.

[3], han reportado estudios sobre la obtención de nanofibras de PVA utilizando un proceso llamado electrohilado (*electrospinning*). Este proceso descubierto por Formhals [4], en 1934, consiste en un montaje de tres partes fundamentales, como se observa en la figura 1, correspondientes a una fuente de alto voltaje, una jeringa con aguja metálica, donde se almacena la solución polimérica y un colector conectado a tierra. El proceso se inicia con la preparación de la solución polimérica que luego en la jeringa, se carga eléctricamente al conectarse a una fuente de voltaje de alto voltaje, la cual oscila normalmente entre 1 y 30 KV; además la punta de la aguja se debe colocar a una distancia del colector entre 5 y 30 cm. Fong et al. [5], explican que el proceso de electrohilado ocurre debido a que la fuerza eléctrica aplicada sobre la solución polimérica, logra vencer la tensión superficial de esta, generando un haz eléctricamente cargado que es expulsado hacia el colector. Cuando las fibras se secan, quedan cargadas eléctricamente y son dirigidas y aceleradas por las fuerzas eléctricas sobre el colector, en donde son depositadas.

Recientes investigaciones como las de Jia et al. [6] y Wang et al. [7], reportan la posibilidad de obtener nanofibras por electrohilado a partir de mezclas poliméricas, incorporando nanopartículas, y además, mencionan que tienen potencial como refuerzo en materiales compuestos.

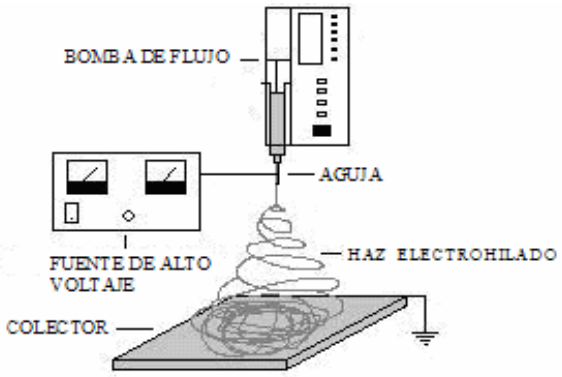


Figura 1. Diagrama del montaje del proceso de electrohilado.

Según Ramakrishna et al. [8], la aplicación del proceso de electrohilado es ventajosa, comparada con otros métodos para obtener nanofibras como *Drawing, Template Synthesis, Phase Separation*, entre otros, porque se puede desarrollar a escala de laboratorio, con potencial proyección a nivel industrial, posee repetibilidad y control de la dimensión de las fibras, aunque indica que una desventaja del proceso es la inestabilidad del haz proyectado y la ineficiencia del mismo.

El control del haz y la eficiencia del proceso son factores importantes cuando se pretende implementar un proceso continuo. Por lo tanto la presente investigación esta orientada en la caracterización morfológica del haz proyectado en el proceso de electrohilado de PVA con la incorporación de un agente coagulante como el ácido bórico, muy utilizado en procesos de hilado convencionales (Sakurada et al. [1]), al igual que la adición de un agente surfactante que reduzca la tensión superficial, y así, determinar las condiciones del proceso donde el haz se estabilice y presente un deposito continuo y eficiente.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

El PVA utilizado fue marca Kuraray Poval (PVA-124), con un grado de polimerización de 2400 y un grado de hidrólisis de 98.41mol%, como aditivo coagulante se uso ácido bórico, el surfactante noionico utilizado fue el Triton X-100 y finalmente el solvente empleado fue agua destilada,

2.2 Preparación de la solución de PVA

Las soluciones dopadas de PVA fueron preparadas a 80°C con agitación constante durante 30 minutos. La tabla 1 muestra la composición de dichas soluciones y las referencias que soportan la selección y proporción del ácido bórico y el Triton X-100 dentro de las mismas, las cuales fueron tomadas de procesos de hilado convencionales como el hilado húmedo o seco (*wet o dry spinning*). Esto con el fin de estudiar el efecto de su adición en el proceso de electrohilado.

2.3 Proceso de electrohilado de PVA

En el proceso de electrohilado, se utilizó una fuente de alto voltaje (Gamma High Voltage Research INC., modelo E30), la cual se conectó a la solución polimérica por intermedio de una aguja metálica, aplicando voltajes entre 1 y 25 kV. Se usó un dispositivo para el control del flujo de la solución (Syringe Pump marca Braintree Scientific INC), manteniendo este entre 0,2 y 2 ml/h. Se evaluó la viscosidad y tensión superficial para las tres soluciones dopadas preparadas, luego se determinaron los voltaje máximos y mínimos necesarios para obtener un haz estable a diferentes

distancias entre en la aguja y el colector (DAC). Para los valores máximos se realizó la caracterización morfológica del haz, a través de un registro visual fotográfico y de eficiencia por gravimetría. Las fibras obtenidas fueron recolectadas sobre una lámina de aluminio.

Tabla 1. Composición de las soluciones dopadas de PVA.

Propiedades	PVA-1	PVA-2	PVA-3
Concentración del PVA (%peso)	*8*	*8*	*8*
Concentración del ácido bórico (% en peso) [a]	-	*2*	*2*
Concentración del Triton X-100 (% en peso) [a]	-	-	*5*
Referencia bibliográfica	*Koski et al [3]*	*Sakurada et al [1]*	*Narukawa et al [9]*

a: Con base en la cantidad de PVA.

2.4 Caracterización del proceso de electrohilado

La evaluación viscosimetrica de las soluciones dopadas, se realizó con un viscosímetro rotacional marca Brookfield, referencia HBDV-II+Pro. Además, el estudio de la morfología del haz proyectado se ejecutó con una cámara SONY DSC-S600 y las micrografías de las fibras con el microscópico óptico marca OLYMPUS modelo BX60 FS a 100x, 200x y 500x.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Caracterización de las soluciones dopadas de PVA

La tabla 2 presenta los resultados de viscosidad y tensión superficial medidos para las soluciones dopadas, que muestran incrementos de viscosidad con la adición de ácido bórico y Triton X-100 para las soluciones PVA-2 y PVA-3, del orden del 153% y 166% respectivamente, en comparación con PVA-1. Con relación a la tensión superficial, la solución PVA-3 presentó una reducción mayor del 50% con relación a las soluciones PVA-1 y PVA-2, lo cual se debe a la incorporación del Triton X-100.

Tabla2. Propiedades de las soluciones dopadas de PVA**.**

Propiedad	*PVA-1*	*PVA-2*	*PVA-3*
Viscosidad (cP)	*832*	*1280*	*1380*
Tensión superficial (mN/m)	*68,34*	*65,17*	*30,51*

3.2 Estudio morfológico del haz electrohilado

3.2.1 Voltajes de estabilización del haz

En el estudio del haz proyectado durante el proceso de electrohilado se identificaron valores máximos y mínimos de voltaje para cada (DAC), que delimitaron la conformación de un haz estable o inestable, al igual que los valores mínimos requeridos para que la fuerza eléctrica no desarrolle el haz. La figura 2 muestra el comportamiento del haz a medida que se incrementa el voltaje, en donde se diferencian claramente las morfologías sin haz, con haz estable e inestable.

Los valores de voltaje máximos y mínimos para las diferentes soluciones dopantes se pueden observar en las figuras 3, 4 y 5. En ellas se puede identificar que al incrementar la DAC, se incrementaron los voltajes máximos, para todos los casos y los valores mínimos permanecieron prácticamente constantes. Con relación a diferencias puntuales entre las tres soluciones dopadas, la incorporación de ácido bórico permitió reducir los valores máximos de voltaje (ver figura 6) y la adición del Triton X-100 logró además que los voltajes mínimos se redujeran a valores del orden de 1kV.

Las fibras recolectadas a partir de voltajes correspondientes a la región estable, presentada en la figura 2 (b), exhibieron uniformidad y un mínimo de defectos, como se observa en la figura 7 (a), debido a la continuidad en el depósito y a la sincronización entre la fuerza expulsora del haz y el flujo de la solución. Por otra parte por encima del voltaje máximo, se generó un haz inestable proyectado de manera discontinua, como se observa en la figura 2 (c), identificando la proyección de pequeñas gotas sobre el colector, como se observa en la figura 7 (b).



a) b) c)

Figura 2. Morfología del haz electrohilado según la región de voltaje. a) Sin haz, b) Haz estable, c) Haz inestable.

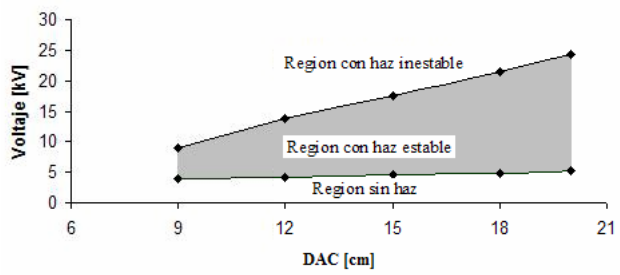


Figura 3. Voltajes de proyección del haz para PVA-1.

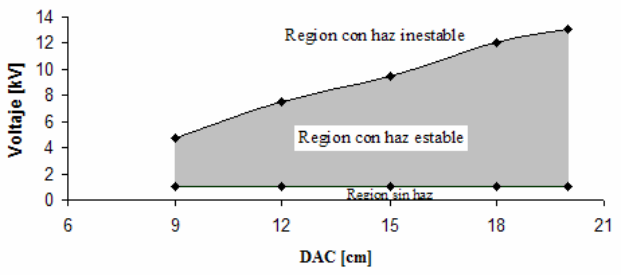


Figura 5. Voltajes de proyección del haz para PVA-3.

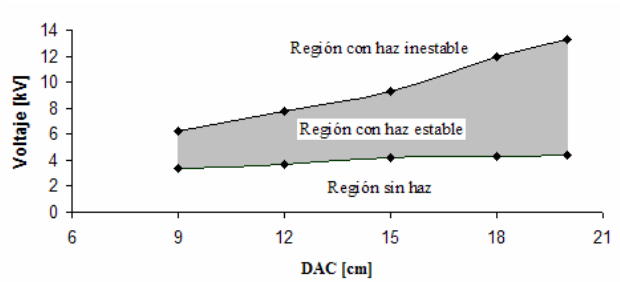


Figura 4. Voltajes de proyección del haz para PVA-2.

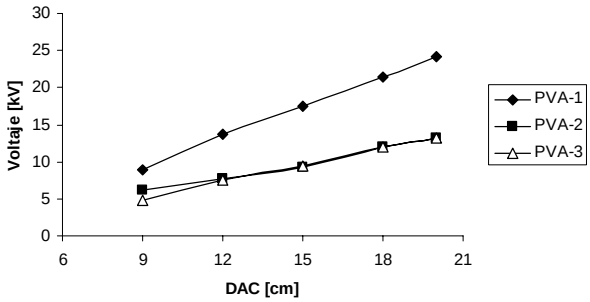
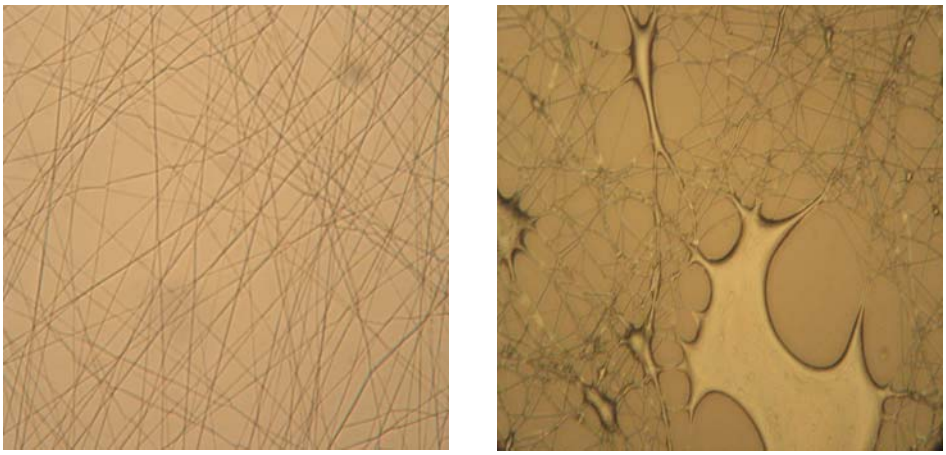


Figura 6. Voltajes máximos de proyección del haz.



a) b)

Figura 7. Morfología de las fibras para los voltajes correspondientes a las regiones de: a) haz estable y b) haz inestable. 100X.

3.2.2 Características morfológicas del haz estable

A partir de los valores máximos de voltaje en donde el haz es aun estable y presenta mayor eficiencia con relación al voltaje (Zhong et al. [10]), se realizo una caracterización morfológica de este, a partir de un registro fotográfico similar al visto en la figura 2 b), para cada DAC. Los parámetro característicos del haz estable se presentan en la figura 8, que corresponde a una de Ramakrishna et al. [8], modificada.

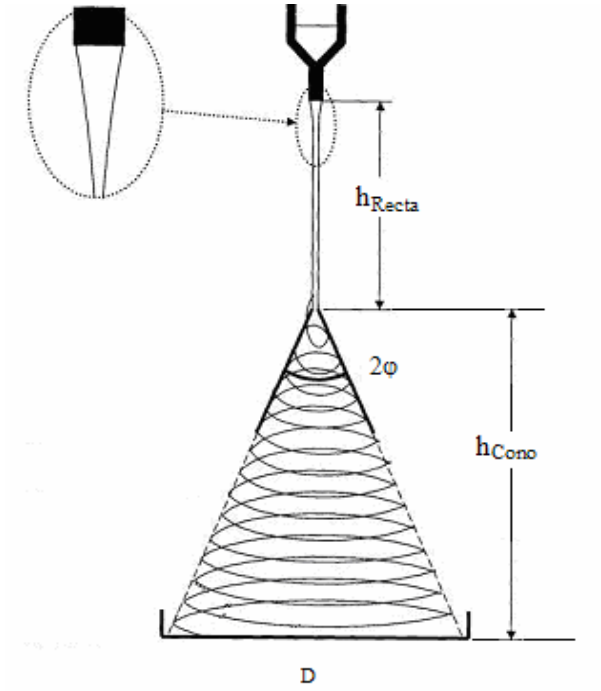


Figura 8. Parámetros característicos del haz estable.

Con el registro fotográfico del haz estable se midieron los valores de la zona recta (h_{recta}) y conociendo los valores de DAC, se calcularon las alturas del cono proyectado (h_{cono}). Estos resultados presentados en la figura 9, muestra el incremento de h_{cono} para las tres soluciones con el aumento de DAC, pero al compararlas entre si la solución PVA-3 es levemente superior.

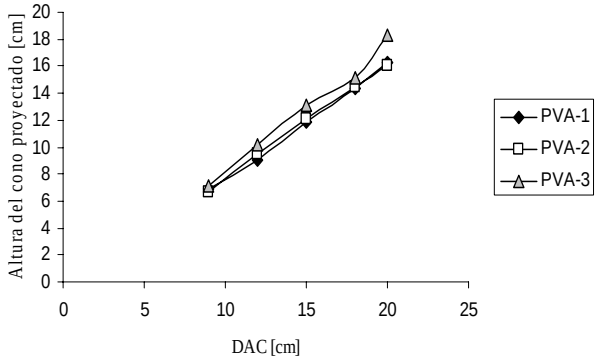


Figura 9. Alturas del la proyección cónica del haz

Posteriormente se determinaron los diámetros aproximados de la huella de fibras depositada sobre el colector de aluminio, como se observa en la figura 10. Con la medición de los parámetros mencionados se logró calcular el valor del ángulo del cono (2φ). Los resultados finales de la caracterización del haz para las soluciones PVA-1 y PVA-2 muestran diámetros promedios (D) de 8 cm. aproximadamente, mientras que para la solución PVA-3 se alcanzó 12,5 cm. Con relación al ángulo del cono proyectado sobre el colector (2φ) el valor promedio aproximado alcanzado para las soluciones de PVA-1 y PVA-2 fue de 38°, mientras que para la

solución PVA-3 fue de 54°. Esto indica que las dimensiones de los conos proyectados a partir de las soluciones PVA-1 y PVA-2 son similares, mientras que la de PVA-3 posee mayor base, lo que permite cubrir mayor área del colector durante el deposito de las fibras. Este efecto es atribuible a la incorporación del agente surfactante.



Figura 10. Fibras depositadas sobre el colector de aluminio.

3.3 Eficiencia del proceso de electrohilado

La figura 11 muestra los resultados de gravimetría de eficiencia en el depósito de fibras durante 1 minuto. Estos resultados revelan un incremento con la DAC para todas la muestras, alcanzando los valores mas bajos a partir de la solución PVA-2, lo cual se puede explicar porque tanto la viscosidad como la tensión superficial de dicha solución presenta valores altos simultáneamente en comparación con las otras soluciones, lo cual no permite que la fuerza eléctrica supere con facilidad estas fuerzas opositoras. Mientras que con las soluciones PVA-1 y PVA-3 se observa una mayor eficiencia. De los valores promedios obtenidos en el estudio gravimétrico, se encontró que la solución de PVA-3 es la mas eficiente.

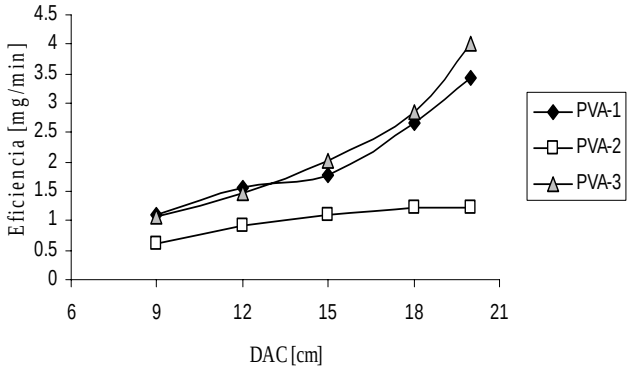


Figura 11. Eficiencia de las soluciones dopadas.

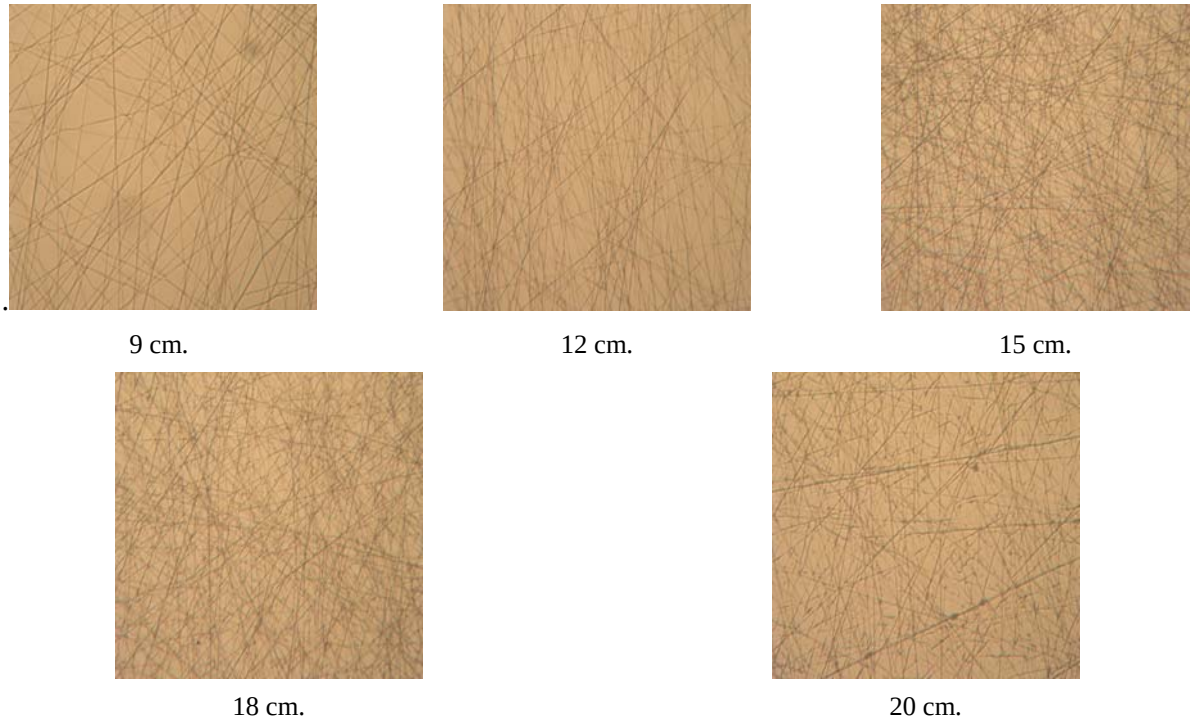


Figura 12. Micrografías de las fibras obtenidas de la solución PVA-3 a diferentes DAC. 200X.

La figura 12 presenta las micrografías correspondientes a la solución PVA-3 en función de DAC, en las que se observa mayor cantidad de fibras por unidad de área con el incremento de esta distancia, acorde con el comportamiento observado en el estudio gravimétrico, además, se identificó la presencia de defectos llamados cuentas (*beds*) en forma de gránulos (Ramakrishna et al. [8]) con el incremento de DAC, lo cual se debe a que se usaron los valores máximos de voltaje determinados en la sección 3.2.1 en donde el haz es estable y acorde con lo reportado por Deitzel et al. [11] y Demir et al. [12], los altos voltajes favorecen la aparición de estos defectos. La figura 13 muestra en mayor detalle las cuentas observadas en la muestra de PVA-3 a una DAC de 20 cm.

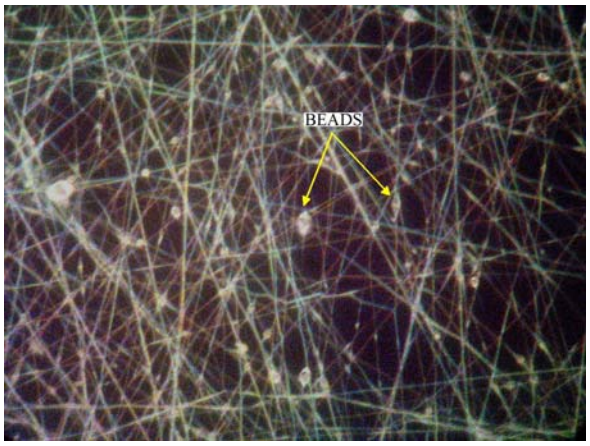


Figura 13. Micrografía que indican los gránulos obtenidos de la solución PVA-3 a 20 cm de DAC.500X.

4. CONCLUSIONES

La adición de ácido bórico permite desarrollar el proceso de electrohilado con valores inferiores de voltaje comparado con el PVA sin aditivos. La adición simultanea de ácido bórico y de Triton X-100 en la solución PVA-3, permitió además de lo anterior, modificar la morfología del cono proyectado de fibras sobre el colector, de tal manera que se cubrió mayor área y reporto mayor eficiencia en su depósito. También se identificó la aparición de defectos en forma de gránulos con el incremento en la DAC.

5. AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM) por el apoyo con los equipos e insumos necesarios para adelantar esta investigación, igual que al Grupo de Materiales Compuestos de la Escuela de Ingeniería de Materiales de la Universidad del Valle.

6. REFERENCIAS

[1] Sakurada I, “Poly vinyl Alcohol Fibers”. En:Marcel Dekker, 1985, p. 57-58.

[2] Zhang C, Yuan X, Wu L, Han Y, Sheng J, “Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats”. En: European Polymer Journal. 2005; 41: 423-432.

[3] Koski A, Yim K, Shivkumar S, “Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning”. En: Materials Letters. 2004; 58: 493– 497.

[4] Formhals A. US patent 1,975,504, 1934.

[5] Fong H, Reneker D H, “Electrospinning and formation of nanofibers”. En: Salem DR, editor. Structure formation in polymeric fibers, 2001, p. 225-46.

[6] Jia Y, Gong J, Gu X, Kim H, Dong J, Shen X. “Fabrication and characterization of poly (vinyl alcohol)/chitosan blend nanofibers produced by electrospinning method”. En: Carbohydrate Polymers, 2006, p. 1-7.

[7] Wang H, Lu X, Zhao Y, Wang C.”Preparation and characterization of ZnS: Cu/PVA composite nanofibers via electrospinning”. En: Materials Letter. 2006; 60: 2480–2484.

[8] Ramakrishna S, Fujihara K, Teo W.E, Lim T.C y Ma Z. “An Introduction Elelctrospinning and Nanofibers”. En: World Scientific. 2005; p 90.

[9] Nakurada H, Mizobe A, Nakahara A, Akiyama A, Nishiyama M, Nagamatu K, Miyazak H, European Patent Application 0395048, 1990.

[10] Zhong X, Kim K S, Fang D F, Ran S F, Hsiao B S, Chu B, “Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes”. En: Polymer. 2002; 43: 4403-4412.

[11] Deitzel J M, Kleinmeyer J, Harris D, Tan N C B, “The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles”. En: Polymer. 2001; 42: 261-272

[12] Demir M M, Yilgor I, Yilgor E, Erman B. “Electrospinning of polyurethane fibers. En: Polymers. 2002; 43: 3303-3309.